



ICC-273/US  
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**LETTER TRANSMITTING PRIORITY DOCUMENT**

Siri

Applicants enclose herewith a certified copy of the priority document - Japanese Patent Application No. 2002-377219 -- from which the subject application claims a priority filing date under 35 U.S.C. § 119 in the U.S. Patent and Trademark Office.

Applicants' undersigned attorney may be reached by telephone at (860) 571-5001 or by facsimile at (860) 571-5028. And, all correspondence should be directed to the address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Steven C. Bauman  
Attorney for Applicants  
Registration No. 33,832

HENKEL CORPORATION  
Legal Department  
1001 Trout Brook Crossing  
Rocky Hill, Connecticut 06067

F:\User\BaumanSt\KORD\PATENTS\Priority docs to uspto\ICC-273 US.doc

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年12月26日

出願番号 Application Number: 特願2002-377219

[ST. 10/C]: [JP2002-377219]

願人  
Applicant(s): ヘンケル コーポレイション  
日清紡績株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年11月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川洋



【特許名】 特許願

【整理番号】 02L00413P

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県大和市深見西4-7-8-304

【氏名】 柏木 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区杉田3-27-32 ドミール杉  
田 101

【氏名】 上野 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 高橋 郁夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 富田 秀司

【特許出願人】

【識別番号】 500538520

【氏名又は名称】 ヘンケル ロックタイト コーポレイション

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088328

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 鶴之

【電話番号】 03-3585-1882

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコーン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(a)：OH基含有ポリシロキサン100重量部に対して、

成分(b)：カルボジイミド化合物0.1～200重量部、および

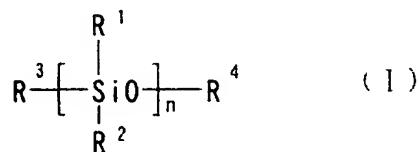
成分(c)：有機ケイ素架橋剤

を混合したシリコーン樹脂組成物。

【請求項2】 前記成分(c)の混合量が、成分(a)100重量部に対して、0.01～50重量部である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記OH基含有ポリシロキサンが、下記一般式(I)：

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は互いに独立にH、OH基、またはフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基を示し、その際、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、異なるSi原子上で異なる基であってもよく、R<sup>4</sup>はH、またはフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基を示す。但し、R<sup>4</sup>がフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基であるときは、すべてのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>、並びにR<sup>3</sup>のうち、少なくとも1つはOH基である。nは、25℃における粘度が10～10,000,000cPとなるように選択される。)

で表されるポリシロキサンであることを特徴とする請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 前記OH基含有ポリシロキサンが、前記式(I)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がHまたは一価の炭化水素基、R<sup>3</sup>がOH基、R<sup>4</sup>がHであるOH基末端ポリシロキサンであることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項5】 前記OH基含有ポリシロキサンが、前記式(I)において、

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がメチル基、R<sup>3</sup>がOH基、R<sup>4</sup>がHであるOH基末端ポリジメチルシロキサンであることを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項6】 前記カルボジイミド化合物が、ホリカルボジイミドであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 前記有機ケイ素架橋剤が、OH基との反応によりカルボン酸類、アルコール類、オキシム類、アミン類、アミド類、アミノキシ類、ケトン類、水素分子および水からなる群より選ばれる化合物が脱離する架橋剤であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 成分(a)：OH基含有ポリシロキサン100重量部に対して、

成分(b)：カルボジイミド化合物0.1～200重量部、および

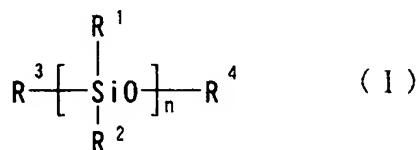
成分(d)：アミノ基含有シラン化合物

を混合したシリコーン樹脂組成物。

【請求項9】 成分(d)の混合量が、成分(a)100重量部に対して、0.01～100重量部である請求項8記載の組成物。

【請求項10】 前記OH基含有ポリシロキサンが、下記一般式(I)：

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は互いに独立にH、OH基、またはフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基を示し、その際、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、異なるSi原子上で異なる基であってもよく、R<sup>4</sup>はH、またはフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基を示す。但し、R<sup>4</sup>がフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基であるときは、すべてのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>、並びにR<sup>3</sup>のうち、少なくとも1つはOH基である。nは、25℃における粘度が10～10,000,000cPとなるように選択される。)

で表されるポリシロキサンであることを特徴とする請求項8または9記載の組成

物、

【請求項11】 前記OH基含有ポリシロキサンが、前記式(I)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がHまたは一価の炭化水素基、R<sup>3</sup>がOH基、R<sup>4</sup>がHであるOH基末端ポリシロキサンであることを特徴とする請求項10記載の組成物。

【請求項12】 前記OH基含有ポリシロキサンが、前記式(I)において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がメチル基、R<sup>3</sup>がOH基、R<sup>4</sup>がHであるOH基末端ポリジメチルシロキサンであることを特徴とする請求項10記載の組成物。

【請求項13】 前記カルボジイミド化合物が、ポリカルボジイミドであることを特徴とする請求項8～12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】 前記アミノ基を有するシラン化合物が、シラザン類、またはアミノ基を有するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項8～13のいずれかに記載の組成物

【請求項15】 請求項1～7のいずれかに記載の組成物を湿気硬化させて得られるシリコーン樹脂硬化物。

【請求項16】 請求項8～14のいずれかに記載の組成物を加熱硬化させて得られるシリコーン樹脂硬化物。

【請求項17】 少なくとも2以上のパックに分けられて保存され、使用前に混合されて請求項1～14のいずれかに記載の組成物となる多液性シリコーン樹脂組成物セット。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコーン樹脂組成物およびその硬化物に関し、詳しくは例えば自動車用途等の分野で、高い伸び率、並びに耐熱性、耐オイル性、耐水性および耐薬品性の優れた硬化物を与えるシリコーン樹脂組成物およびその硬化物を提供するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来より、例えば自動車エンジンのフランジ部の接合部あるいはその他開口部

の1つの接合部に対し、未硬化の縮合型液状シリコーンゴムを直接フランジにロボットで吐出し、硬化後の接着力をを利用してシールする方法が用いられている。この方法により、フランジの形状や表面の凹凸に左右されることなくラインで自動化でき品質面、コスト面で従来の定形ガスケットにはない利点が得られていた。

### 【0003】

しかしながら一般的にシリコーンゴムは耐エンジンオイル特性が悪く、そのため鉱物粉を添加したりする対策等が用いられていたが、シリコーンゴム特有の伸びが得られなくなるといった問題があった（例えば特許文献1）。さらに近年よりエンジンの小型化による構造上の問題から、耐エンジンオイル特性のみならず同時に耐ロングライフケラント（耐L L C）特性を併せ持つシリコーンゴムが強く要望されてきたが、開発は困難を極め、未だ満足するものは得られていない。

### 【0004】

また、従来シリコーンゴム組成物を熱硬化させる方法としてジクミルパーオキサイドなどの有機化酸化物を配合して硬化させるパーオキサイド硬化方法あるいは白金触媒を用いて硬化させる付加硬化方法が使用されている。しかし、パーオキサイド硬化方法は酸素雰囲気下では硬化阻害が起こり、また付加硬化方法ではアミン、イオウ成分を含む材料と接触あるいは混入した場合には白金が被毒され硬化阻害を引き起こすといった問題が生じていた。

### 【0005】

#### 【特許文献1】

特公昭62-127348号公報

### 【0006】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような問題点に鑑み、特に自動車用途に要求される特性である高い伸び率、耐熱性、耐オイル性、耐薬品性に優れたシリコーン硬化ゴムを与えるようなシリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。

### 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の第1の態様は、成分(a)：OH基含有ポリシロキサン100重量部に対して、成分(b)：カルボジイミド化合物0.1～200重量部、および成分(c)：有機ケイ素架橋剤を混合したシリコーン樹脂組成物に関する。

## 【0008】

さらに本発明の第2の態様は、成分(a)：OH基含有ポリシロキサン100重量部に対して、成分(b)：カルボジイミド化合物0.1～200重量部、および成分(d)：アミノ基含有シラン化合物を混合したシリコーン樹脂組成物に関する。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、前述のように成分(a)および成分(b)と共に、少なくとも成分(c)および成分(d)の一方を混合した組成物である。本発明では、各組成物を混合した後各成分がそのままの状態で存在する場合の他、多くの場合において各成分を混合した際および混合してから使用までの間に反応が生じる場合がある。本発明においては、各成分を「混合した」ものであれば、いずれの状態のものをも意味するものである。また、後述するように、すべての成分を少なくとも2つに分けて組成物セットとして用いる場合があるが、そのような場合においても、混合したものとは、混合した化合物そのまで存在する場合と、それらの反応が進んだ場合のどのような状態であってもよい。

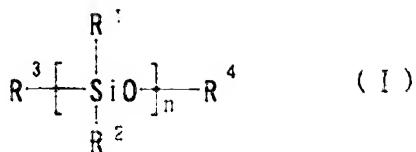
## 【0010】

## &lt;成分(a)の説明&gt;

成分(a)のOH基含有ポリシロキサンは、OH基を2つ以上有するポリシロキサンであって、他の成分と混合できるためには液状であるものが好ましい。好ましいOH基含有ポリシロキサンは、一般式(I)：

## 【0011】

## 【化3】



## 【0012】

で表されるものであり、この式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は互いに独立にH、OH基、またはフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基を示し、その際、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、異なるSi原子上で異なる基であってもよく、 $\text{R}^4$ はH、またはフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基を示す。但し、 $\text{R}^4$ がフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基であるときは、すべての $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ 、並びに $\text{R}^3$ のうち、少なくとも1つはOH基である。 $n$ は、25°Cにおける粘度が所望の粘度となるように選択され、通常は10~10,000,000cpとなるように選択される。

## 【0013】

このように式(I)のポリシロキサン中には、1以上のOH基が含まれるが、2つ以上のOH基が含まれることが好ましい。

## 【0014】

$\text{R}^1$ ~ $\text{R}^4$ がとりうるフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基としては、炭素数20までの直鎖状または環状脂肪族炭化水素基、アリール基、およびこれらの基において少なくとも1つの水素がフッ素で置換されている基が挙げられる。好ましくは、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル等の炭素数12まで、さらに好ましくは8までのアルキル基；シクロヘキシルおよびシクロペンチル等の炭素数6~12の環状アルキル基；ビニルおよびアリル等の炭素数12まで、さらに好ましくは8までのアルケニル基；フェニル、メチルフェニル、エチルフェニル、イソブロピルフェニル、キシリル、メチチリル、ナフチリル等のアリール基、好ましくは1つのベンゼン環のみを有するアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル等の炭素数12まで、さらに好ましくは8までのフルオロアルキル基を挙げができる。

通常は、フッ素置換されていないものが入手も容易であり好ましい。

#### 【0015】

OH基含有ポリシロキサンとして特に好ましくは、R<sup>3</sup>がOH基であり、R<sup>4</sup>がHである両末端がOH基であるOH基末端ポリシロキサンであり、その際、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がHまたはフッ素で置換されていてもよい一価の炭化水素基であることが好ましい。特にR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共にメチル基、または一方がメチル基でもう一方がフェニル基もしくはHであるものが好ましい。最も好ましくはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が共にメチル基である。

#### 【0016】

また、OH基含有ポリシロキサンは、単独で用いても、または2種以上の混合物を用いてもよい。

#### 【0017】

本発明で用いるOH基含有ポリシロキサンの粘度（または式（I）におけるn）は、他の成分を混合できる範囲の液状であれば特に制限はなく、通常10cp～10,000,000cpの範囲であり、特に100～1,000,000の範囲、さらに1,000～100,000の範囲が好ましい。ポリシロキサンが式（I）で表されるときは、そのような粘度になるようにnが選ばれる。

#### 【0018】

##### ＜成分（b）の説明＞

成分（b）は、分子中に1個以上のカルボジイミド基（-N=C=N-）を含有する化合物であり、モノカルボジイミド化合物及びポリカルボジイミド化合物を含む。

#### 【0019】

カルボジイミド化合物は公知の化合物であり、一般的に良く知られた方法で合成されたものを使用することができる。例えば、触媒として有機リン系化合物又は有機金属化合物を用い、各種イソシアネート化合物を無溶媒又は不活性溶媒中で脱炭酸縮合反応させて合成することができる。

#### 【0020】

モノカルボジイミド化合物としては、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミ

ド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド、ジ- $\beta$ -ナフチルカルボジイミド等を例示することができる。これらの中では特に、工業的に入手の容易な面からジシクロカルボジイミド、ジイソプロピルベンゼンカルボジイミドが好適である。

### 【0021】

又、ポリカルボジイミド化合物としては、公知の種々の方法で製造したものを使用することができる。基本的には従来のポリカルボジイミドの製造方法(米国特許第2941956号明細書や特公昭47-33279号公報、J.Org.Chem, 28, 2069-2075(1963)、Chemical Review 1981, Vol. 81 No. 4 p619-621)により、具体的には有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応により製造したポリカルボジイミドを例示することができる。

### 【0022】

上記方法において、ポリカルボジイミド化合物の合成原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートやこれらの混合物を使用することができ、具体的には、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,6-ジイソプロピルフェニルイソシアネート、1,3,5-トリイソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-キシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2,4'-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート等を例示することができる。

## 【0023】

また、このような反応で得られるポリカルボジイミドは、末端にイソシアネート基を有しており、本発明ではこのような末端イソシアネート基含有ポリカルボジイミドであっても、末端イソシアネート基を変性したポリカルボジイミドであってもどちらでも使用することができる。

## 【0024】

例えば、ジイソシアネートから合成したポリカルボジイミドの末端にモノイソシアネート化合物を反応させて、末端イソシアネートを変成させた化合物を用いることができる。このようにポリカルボジイミドの末端を封止するためのモノイソシアネートとしては、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、メチルイソシアネート等を例示することができる。

## 【0025】

さらにこの他にも、封止剤として末端イソシアネートと反応し得る化合物として、脂肪族化合物、芳香族化合物、脂環族化合物であって、-OH基を持つメタノール、エタノール、フェノール、シクロヘキサノール、N-メチルエタノールアミン、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル等;=NH基を持つジエチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等; -NH<sub>2</sub>基を持つブチルアミン、シクロヘキシルアミン等; -COO基を持つコハク酸、安息香酸、シクロヘキサン酸等; -SH基を持つエチルメルカプタン、アリルメルカプタン、チオフェノール等やエポキシ基等を有する化合物を使用することができる。

## 【0026】

上記有機ジイソシアネートの脱炭酸縮合反応はカルボジイミド化触媒の存在下に進行するものであり、このカルボジイミド化触媒としては、例えば、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホシン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1,3-ジメチル-2-ホスホレン-1-スルフィド

等のホスホレン化合物;ヘンタカルボニル鉄、ノナカルボニル鉄、ヘキサカルボニルタンブステン等の金属カルボニル錯体;鉄、アルミニウム、クロム、ジルコニウム等のアセチルアセトナイト錯体;トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等の磷酸エステル等を使用することができ、これらのうち、反応性の面からは3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドが好適である。

### 【0027】

上記カルボジイミド化触媒は、単独で若しくは混合して使用することができ、その使用量としては、有機ジイソシアネート100重量部に対して30重量部以下、好ましくは0.01～10重量部である。

### 【0028】

有機ポリイソシアネートのカルボジイミド化反応は、無溶媒でも、適当な溶媒を使用してもよく、溶媒を使用する場合、その溶媒は合成反応時にポリカルボジイミド樹脂を溶解できるものであればよく、例えば1,1-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、p-クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素;テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒;2-メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘプタノン、2,4-ジメチル-3-ヘプタノン等のケトン系溶媒;ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒;2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアセテート系溶媒を挙げることができる。

### 【0029】

尚、ポリカルボジイミドの具体例としては、日清紡株式会社から「カルボジライト」の商標名にて入手できるV-02、V-04、V-06、E-01、E-02等の水性タイプ、V-01、V-03、V-05、V-07、V-09等の油性タイプ等を好適に用いることができる。これらの製品においては、主鎖の構造、末端基の構造、1分子中に含まれるカルボジイミド基の割合、希秩率等が異なっており、適宜選択して使用することができる。

### 【0030】

カルボジイミド化合物は、1種類のものを単独で用いても、2種以上を混合し

て用いてもどちらでもよい。

### 【0031】

成分（b）：カルボジイミド化合物の使用量は、極僅かでも使用すればそれだけ樹脂硬化物の物性、耐エンジンオイル性、耐ロングライフケーラント性が向上するが、実質的に効果が明確になる量としては、成分（a）：OH基含有ホリシロキサン100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましい。さらに好ましくは1重量部以上である。また成分（b）は、成分（a）に対して相溶する限りにおいて多量に使用することができるが、通常は成分（a）100重量部に対して200重量部以下が好ましく、特に100重量部以下、さらに50重量部以下が好ましい。従って、通常の使用範囲としては成分（a）100重量部に対して成分（b）0.1～200重量部の割合で使用する。

### 【0032】

#### ＜成分（c）の説明と第1の態様の説明＞

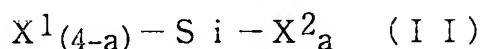
本発明の第1の態様では、上記成分（a）と成分（b）に加えて、成分（c）：有機ケイ素架橋剤を使用する組成物である。

### 【0033】

有機ケイ素架橋剤としては、縮合型1液型液状シリコーンゴムの硬化剤として知られているものが、好適に使用される。これらの硬化剤は、1液型シリコーンゴムに用いられ湿気により硬化縮合したときに、カルボン酸類、アルコール類、オキシム類、アミン類、アミド類、アミノキシ類、ケトン類、水素分子または水等が脱離するような化合物である。

### 【0034】

このような有機ケイ素架橋剤としては、例えば一般式（II）：



で表されるものが挙げられる。ここでX<sup>1</sup>は各々独立してH、OH基、アルコキシ基、オキシモ基、アルケノキシ基、アミノ基、アミド基、アミノキシ基またはアシルオキシ基である。X<sup>2</sup>は各々独立して炭素数20程度までの炭化水素基であり、例えばC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルケニル基、炭素数20までのアリール基またはフルオロアルキル基である。aは、0、1または2、好ましく

は0または1である。

### 【0035】

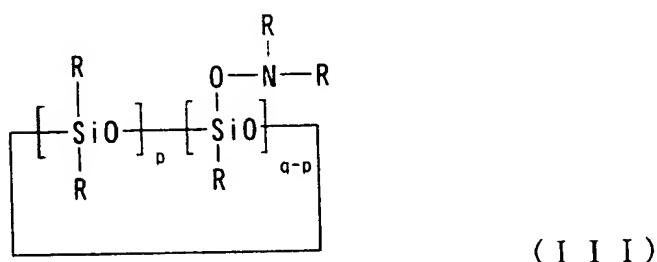
$X^1$ は加水分解性の基が好ましく、アルコキシ基、オキシモ基、アルケノキシ基、アミノ基、アミド基、アミノキシ基またはアシルオキシ基が好ましく、さらに好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシモ基 ( $-O-N=C(CH_3)C_2H_5$ )、イソプロペノキシ基 ( $-O-C(CH_3)=CH_2$ )、シクロヘキシルアミノ基 ( $-NH-cyclohexyl$ )、アルキルカルボニル-N-アルキルアミノ基 (メチルカルボニル-N-メチルアミノ基 [ $-NR-C(O)R$ ]等、但しRはアルキル基)、ジアルキルアミノオキシ基 (ジメチルアミノオキシ基等)である。 $X^2$ は、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>アルケニル、フェニル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、ビニル基である。

### 【0036】

また、好ましい有機ケイ素架橋剤として、環状シロキサンのSiにアミノキシ基が結合した環状アミノキシシロキサンも挙げられ、例えば次式 (III)：

### 【0037】

#### 【化4】



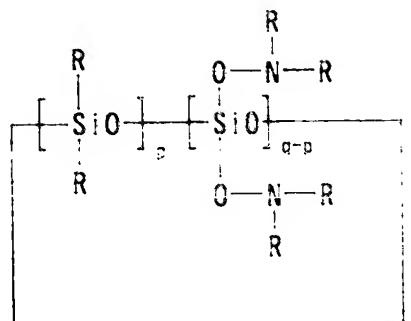
### 【0038】

〔式中、各Rは、同一であっても異なっていてもよく、メチル、エチル等のアルキル基、またはアリール基であり、qは3～10程度であり、pは、 $0 \leq p \leq q - 2$ 、好ましくは $0 \leq p \leq q - 3$ を満たす整数である。〕

で表されるジオルガノアミノキシシロキサン類、および次式 (IV)：

### 【0039】

## 【化5】



(IV)

## 【0040】

〔式中、各Rは、同一であっても異なっていてもよく、メチル、エチル等のアルキル基、またはアリール基であり、qは3～10程度であり、pは、 $0 \leq p \leq q - 1$ 、好ましくは $0 \leq p \leq q - 2$ を満たす整数である。〕

で表されるジオルガノジアミノシロキサン類を挙げることができる。

## 【0041】

式(III)および式(IV)において、qは典型的には4であり、そのときpは0、1または2である。これらは混合物で使用することができる。また、Si原子に結合しているRと、Nに結合しているRは、互い同一であっても異なっていてもよく、好ましくはメチル基、エチル基またはフェニル基であり、さらに好ましくは少なくともSiに結合しているRがメチル基である。

## 【0042】

有機ケイ素架橋剤の例として、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリアルコキシシラン(メチルトリメトキシシラン等)、ビニルトリアルコキシシラン(ビニルトリメトキシシラン等)、メチルトリ(メチルエチルケトオキシモ)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトオキシモ)シラン、テトラ(メチルエチルケトオキシモ)シラン、メチルトリ(シクロヘキシルアミノ)シラン、メチルトリ(イソプロペノキシ)シラン、ビニルトリ(イソプロペノキシ)シラン、ジメチルアミドシラン(メチルカルボニル-N-エチルアミノジメチルシラン等)、メチルビニルジアミドシラン(メチルカルボニル-N-エチルアミノメチルビニルシラン等)等を挙げることができる。

## 【0043】

成分(c)は、1種類の化合物であっても、2種以上を混合して用いてもよい。

## 【0044】

成分(c)の使用量は、架橋硬化(特に、水分による硬化)が生じる程度の量を用いればよい。しかし、少なすぎると硬化が不充分となる可能性が生じ、仮に硬化が行われるとしても貯蔵安定性に乏しくなる一方、多すぎると硬化の遅延効果が著しく、使用上問題となる場合が生じる。従って、通常は例えば成分(a)100重量部に対して、0.01重量部～50重量部であり、好ましくは0.1重量部～20重量部である。

## 【0045】

第1の態様におけるシリコーン樹脂組成物は、成分(a)、成分(b)および成分(c)を混合したものであって、すでに述べたように、混合によって成分間で反応が生じて、成分(a)～(c)のそれぞれの一部または全部が変化してもよい。例えば、成分(a)のOH基含有ポリシロキサンと成分(c)の有機ケイ素架橋剤が反応して、シロキサン末端に有機ケイ素架橋剤が結合すると考えられるが、種類、条件等により反応していなくても、一部のみが反応していても、すべて反応していてもいずれであってもよい。

## 【0046】

また、カルボジイミド化合物の反応に関しても必ずしも明確ではなく、反応が生じていても生じていなくてもどちらの場合であっても、本発明の範囲に含まれるものである。

## 【0047】

第1の態様のシリコーン樹脂組成物は、好ましくは水分によって硬化してゴム状の硬化物を与える。

## 【0048】

このシリコーン樹脂組成物は、必要に応じて例えば硬化触媒、充填剤、接着向上剤などを含んでいてもよく、これらは通常の混練機を用いて混合することができる。ただし、架橋剤添加後は空気中の湿気で硬化が進むため混練機内では窒素

置換、また、シリコーン樹脂組成物を容器に保管する場合は必ず密閉容器中に保管する必要がある。

#### 【0049】

硬化条件としては、通常の縮合型1液型シリコーン樹脂組成物の硬化条件に準じて行われ、例えば温度100°C以下、好ましくは80°C以下、さらに好ましくは60°C以下で、例えば-10°C以上、好ましくは0°C以上の範囲で、湿度10%~100%の硬化条件で、0.1時間~240時間かけて硬化させればよい。通常は、室温または環境温度での通常の雰囲気下で行えればよい。

#### 【0050】

なお、シリコーン硬化組成物の物理特性を向上させるため、必要に応じて公知の充填剤、たとえば煙霧質シリカ、表面処理煙霧質シリカ、沈殿シリカ、けいそう土、石英粉、炭酸カルシウム、カーボンブラック、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、鉄またはアルミニウム等のケイ酸塩（または複合酸化物）などの他、接着向上剤としてシランカップリング剤さらには硬化促進剤として有機スズ化合物、有機チタン化合物、アミン系化合物を配合しても良い。

#### 【0051】

また、第1の態様のシリコーン樹脂組成物に、後述する成分（d）を混合してもよいが、水分硬化させるときには成分（d）の大部分はシランカップリング剤として機能することが多い。

#### 【0052】

さらに、成分（a）～（c）および必要により添加する各材料は、使用までに混合されればよく、すべてを混合した1液型として保存し、流通させてもよいが、2液型または3液型等として2つパック以上に分割して保存してもよい。特に硬化が早い場合には、分割して2液型（または2液より多く）として保存、流通させることが好ましい。分割の仕方は、目的に合うように行えればよく、例えば成分（a）と成分（b）を含むパックと、成分（a）と成分（c）を含むパックとに分けた2液型を挙げることができる。使用時に、必要によりスタティックミキサー、ダイナミックミキサー等で混練りし前記硬化条件にて硬化させればよい。

#### 【0053】

## &lt;成分(d)の説明と第2の態様の説明&gt;

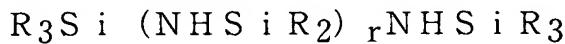
本発明の第2の態様では、上記成分(a)と成分(b)に加えて、成分(d)：アミノ基含有シラン化合物を使用する組成物である。

## 【0054】

成分(d)は、成分(a)と成分(b)の混合物を加熱して硬化させる硬化剤であって、例えば、アミノ基を有するシランカップリング剤およびシラザン化合物類を挙げることができる。アミノ基を有するシランカップリング剤としては、直接またはアルキレン基等を介してSiに結合している1級または2級アミノ基と直接Siに結合しているアルコキシ基を有する化合物が好ましい。

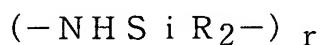
## 【0055】

シラザン化合物としては、直鎖状シラザン類、環状シラザン類等を挙げることができる。直鎖状シラザン化合物としては、例えば一般式



(RはHまたはアルキル基等、rは0、または1以上、例えば10程度までの整数)

で表される化合物を挙げることができる。好ましくはRはHまたはメチル基であり、rは0または2である。また環状シラザン化合物としては



(RはHまたはアルキル基等、rは3以上、例えば10程度までの整数)

で表される化合物を挙げることができる。好ましくはRはHまたはメチル基であり、またrは典型的な例では4である。

## 【0056】

成分(d)としても使用できるアミノ基含有シラン化合物の例としては、例えば3-[N-アリル-N(2-アミノエチル)]アミノプロピルトリメトキシシラン、P-[N-(アミノエチル)アミノメチル]フェネチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1-(3-アミノプロピル)1,1,3,3-ペンタメチルジシロキサン、3-アミノブ

コヒルトリエトキシシラン、3-アミノプロビルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ビス(3-アミノプロビル)ポリジメチルシロキサン、1,3-ビス(3-アミノプロビル)-1,1,3,3,テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(クロロメチル)1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、ヘキサメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、テトラメチルジシラザン、N-[3-(3-トリメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン、N-[3-(3-トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレンテトラミン、N-3-トリメトキシシリルプロピル-m-フェニレンジアミン、N-トリメチルシリルアセトアミド、N-トリメチルシリルフェニル尿素、などを挙げることができる、単体あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

### 【0057】

成分(d)の使用量は、成分(a)、(b)および(d)を含む組成物を加熱して硬化する程度の量であればよいが、少なすぎると硬化が不充分となる可能性があるので、成分(a)100重量部に対して、通常は0.01重量部以上、好ましくは0.1重量部以上である。また多すぎると得られた硬化物の物理特性が著しく低下する場合があるので、成分(a)に対して通常は100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。従って、通常は例えば成分(a)100重量部に対して0.01重量部~100重量部であり、好ましくは0.1重量部~50重量部である。

### 【0058】

第2の態様におけるシリコーン樹脂組成物は、成分(a)、成分(b)および成分(d)を混合したものであって、すでに述べたように、混合によって成分間で反応が生じて、成分(a)、(b)および(d)のそれぞれの一部または全部が変化していくてもよい。例えば、成分(d)がシランカップリング剤型の場合、そのアルコキシ基部分と成分(a)のOH基含有ポリシロキサンとが反応するこ

とが考えられるが、種類、条件等により反応していなくても、一部のみが反応していても、すべて反応していてもいずれであってもよい。

#### 【0059】

また、カルボジイミド化合物の反応に関しても必ずしも明確ではなく、反応が生じていても生じていてもどちらの場合であっても、本発明の範囲に含まれるものである。

#### 【0060】

第2の態様のシリコーン樹脂組成物は、加熱することによって硬化してゴム状の硬化物を与える。

#### 【0061】

このシリコーン樹脂組成物は、必要に応じて硬化触媒、充填剤、接着向上剤などを含んでいてもよく、これらは通常の混練機を用いて混合することができる。

#### 【0062】

硬化条件としては、通常20℃以上、好ましくは40℃以上、例えば50℃以上、通常250℃以下、好ましくは200℃以下の温度条件で、0.1時間～24時間かけて硬化させればよい。

#### 【0063】

また第2の態様のシリコーン樹脂組成物においても、第1の態様の場合と同様に、シリコーン硬化組成物の物理特性を向上させるため、必要に応じて公知の充填剤、たとえば煙霧質シリカ、表面処理煙霧質シリカ、沈殿シリカ、けいそう土、石英粉、炭酸カルシウム、カーボンブラック、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、鉄またはアルミニウム等のケイ酸塩（または複合酸化物）などの他、接着向上剤としてシランカップリング剤さらには硬化促進剤として有機スズ化合物、有機チタン化合物、アミン系化合物を配合しても良い。

#### 【0064】

さらに、成分(a)、(b)、(d)および必要により添加する各材料は、使用までに混合されればよく、すべてを混合した1液型として保存し、流通させてもよいが、2液型または3液型等として2つパック以上に分割して保存してもよい。特に硬化が早い場合には、分割して2液型（または2液より多く）として保

存、流通させることが好ましい。分割の仕方は、目的に合うように行えばよく、例えば成分（a）と成分（b）を含むパックと、成分（a）と成分（d）を含むパックとに分けた2液型を挙げることができる。使用時に、必要によりスタティックミキサー、ダイナミックミキサー等で混練りし前記硬化条件にて硬化させればよい。

### 【0065】

#### 【実施例】

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

### 【0066】

#### ＜エンジンオイル浸漬試験＞

(1)；試験方法はJIS K6258に準拠し、ガラス製容器にモービル石油社製 Mobil t urbo15W-50 SJ/CF を1000CCを入れ、この中に各実施例、比較例で得られたダンベル状3号形のシリコーン硬化物を各3枚いれた。

(2)；ガラス製容器を150℃のオイルバス中に7日間保持した。

(3)；試験用液体を取り除き3分以内に引張および硬さ変化を測定した。

### 【0067】

#### ＜ロングライフケーラント浸漬試験＞

(1)；試験方法はJIS K6258に準拠し、ガラス製容器に三菱自動車工業株式会社製ダイヤクイーンスーパー長寿命を1000CC入れ、この中に各実施例、比較例で得られたダンベル状3号形を各3枚いれた。

(2)；ガラス製容器を120℃のオイルバス中に7日間保持した。

(3)；試験用液体を取り除き3分以内に引張および硬さ変化を測定した。

#### ＜第1の態様の組成物（縮合型）＞

#### ＜実施例1～3＞

ダルトン株式会社製5リットル万能混練機に、成分（a）として、20000cpのOH基末端ポリジメチルシロキサンと6000cpのOH基末端ポリジメチルシロキサン（重量比70：30）、シリカとしてカボット社のCab-O-Sil TS530、炭酸カルシウム、カーボンブラック、鉄・アルミニウムシリ

ケートを表1に記載した量にて仕込み、1時間混練りした。その後120℃に加熱しさらに1時間混練りした。

#### 【0068】

冷却後、窒素封入し成分(c)としてテトラ(メチルエチルケトオキシモ)シランおよびビニルトリ(メチルエチルケトオキシモ)シラン、成分(b)として日清紡株式会社製のポリカルボジイミドCarbodilite V-04B、および3-アミノプロピルトリエトキシシランをさらに表1に記載量仕込み、25℃にて1時間混練りし、シリコーン樹脂組成物を得た。

#### 【0069】

次に該シリコーンゴム組成物をテフロンコートした15cm×15cm×0.2cmのキャビティーを有する金型に55g仕込み、離形紙を置き、さらにその上に平板の金型を配置し、プレス機を用いて室温にて100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力にて1時間プレスした。取りだし後、平板金型をはずし、温度25℃、湿度65%の恒温恒湿槽にてシリコーン樹脂組成物を硬化させて硬化ゴムを得た。

#### 【0070】

硬化ゴムの引張試験方法はJIS K6251に準拠しダンベル状3号形にて行い、硬さ試験方法はJIS K6253に準拠して行った。物理特性の測定結果を表2に示した。

#### 【0071】

【表1】

表1 縮合硬化型シリコーン樹脂組成物

	実施例1	実施例2	実施例3
OH末端PDMS	1000.0g	1000.0g	1000.0g
シリカ	390.0g	390g	390.0g
炭酸カルシウム	480.0g	480g	480.0g
カーボンブラック	6.0g	6.0g	6.0g
鉄アルミニウムシリケート	450.0g	450.0g	450.0g
テトラ(メチルエチルケトオキシモ)シラン	30.0g	30g	30.0g
ビニルトリ(メチルエチルケトオキシモ)シラン	150.0g	150g	150.0g
ポリカルボジイミド	120.0g	10g	800g
3-アミノプロピルトリエトキシシラン	—	22.5g	22.5g

【0072】

## 【表2】

表2 シリコーン硬化ゴムの物理特性及び浸漬試験変化

	実施例1	実施例2	実施例3
初期物理特性			
硬さ(デューロA)	47	48	52
引張強さ(MPa)	3.8	3.0	3.6
伸び(%)	330	300	360
エンジンオイル浸漬試験変化			
硬さ変化(ポイント)	-9	-3	-12
引張強さ変化率(%)	-5	-9	-12
伸び変化率(%)	0	+8	+20
ロングライフ-ラント浸漬試験変化			
硬さ変化(ポイント)	-12	-6	-20
引張強さ変化率(%)	-38	-12	-40
伸び変化率(%)	+30	+29	+35

## 【0073】

## &lt;比較例1～3&gt;

表3に示した配合に変えた以外は実施例1～3と同様にしてシリコーン樹脂組成物を得て、同様に硬化して硬化ゴムを得た。物理特性の測定結果を表4に示した。

## 【0074】

【表3】

表3 縮合硬化型シリコーン樹脂組成物

	比較例1	比較例2	比較例3
OH末端PDMS	1000.0g	1000.0g	1000.0g
シリカ	390.0g	390g	390.0g
炭酸カルシウム	480.0g	480g	480.0g
カーボンブラック	6.0g	6.0g	6.0g
鉄アルミニウムシリケート	450.0g	450.0g	450.0g
テトラ(メチルエチルケトオキシモ)シリコン	30.0g	30g	30.0g
ビニルトリ(メチルエチルケトオキシモ)シリコン	150.0g	150g	150.0g
ポリカルボジイミド	—	0.05g	3000.0g
3-アミノプロビルトリエトキシシラン	—	—	22.5g

【0075】

【表4】

表4 シリコーン硬化ゴムの物理特性及び浸漬試験変化

	比較例1	比較例2	比較例3
初期物理特性			
硬さ(デューロA)	46	47	20
引張強さ(MPa)	3.8	3.5	1.0
伸び(%)	160	140	80
エンジンオイル浸漬試験変化			
硬さ変化(ポイント)	-24	-22	-13
引張強さ変化率(%)	-72	-83	-90
伸び変化率(%)	+88	+80	+198
ロングライク-ラント浸漬試験変化			
硬さ変化(ポイント)	-33	-42	-15
引張強さ変化率(%)	-72	-89	-88
伸び変化率(%)	+250	+230	+300

## 【0076】

&lt;第2の態様の組成物(熱硬化型)&gt;

&lt;実施例4～7&gt;

ダルトン株式会社製5リットル万能混練機に、成分(a)として、20000c pのOH基末端ポリジメチルシロキサンと6000c pのOH基末端ポリジメチルシロキサン(重量比70:30)、シリカとしてカボット社のCab-O-Sil TS530、炭酸カルシウム、カーボンブラック、鉄・アルミニウムシリケートを表5に記載した量にて仕込み、1時間混練りした。その後120℃に加热しさらに1時間混練りした。

## 【0077】

冷却後、成分(b)として日清紡株式会社製のポリカルボジミドCarbo diilite V-04B、成分(d)として3-アミノプロピルトリエトキシ

シランまたはN, N-ビス〔(メチルジメトキシシリル) フロビル〕アミンをさらに表5に記載の量を仕込み25°Cにて1時間混練りし、シリコーンゴム組成物を得た。

### 【0078】

次に該シリコーンゴム組成物をテフロンコートした15cm×15cm×0.2cmのキャビティーを有する金型に55g仕込み、さらにその上に平板の金型を配置し、プレス機を用いて80°Cにて100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力にて1時間プレスし、シリコーン樹脂組成物を硬化させて硬化ゴムを得た。

### 【0079】

実施例1～3と同様に物理特性の試験を行った。その結果を表6に示す。

### 【0080】

#### 【表5】

表5 加熱硬化型シリコーン樹脂組成物

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
OH末端PDMS	1000.0g	1000.0g	1000.0g	1000.0g
シリカ	390.0g	390g	390.0g	390.0g
炭酸カルシウム	480.0g	480g	480.0g	480.0g
カーボンブラック	6.0g	6.0g	6.0g	6.0g
鉄アルミニウムシリケート	450.0g	450.0g	450.0g	450.0g
ポリカルボジイミド	1.0g	50g	1000g	50g
3-アミノプロピルトリエトキシシラン	5g	90g	—	—
N, N-ビス〔(メチルジメトキシシリル) プロビル〕アミン	—	—	50	350

### 【0081】

【表6】

表6 シリコーン硬化ゴムの物理特性及び浸漬試験変化

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
初期物理特性				
硬さ(デューロA)	37	38	40	32
引張強さ(MPa)	3.3	3.0	4.8	2.6
伸び(%)	150	420	500	400
エンジンオイル浸漬試験変化				
硬さ変化(ポイント)	12	-5	+3	-3
引張強さ変化率(%)	22	-18	-8	-25
伸び変化率(%)	30	+5	+12	+16
ロングライフ-ラント浸漬試験変化				
硬さ変化(ポイント)	-18	-14	-10	-18
引張強さ変化率(%)	-30	-20	-28	-33
伸び変化率(%)	+24	+38	+33	+20

## 【0082】

## &lt;比較例4～8&gt;

表7に示した配合に変えた以外は実施例4～7と同様にしてシリコーン樹脂組成物を得て、同様に硬化を試みたが、比較例4～6については硬化物は得られなかった。比較例7、8については硬化ゴムが得られた。物理特性の測定結果を表8に示した。

## 【0083】

【表7】

表7 組合硬化型シリコーン樹脂組成物

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
OH末端PDMS	1000.0g	1000.0g	1000.0g	1000.0g	1000.0g
シリカ	390.0g	390.0g	390.0g	390.0g	390.0g
炭酸カルシウム	480.0g	480.0g	480.0g	480.0g	480.0g
カーボンブラック	6.0g	6.0g	6.0g	6.0g	6.0g
鉄アルミニウムシリケート	450.0g	450.0g	450.0g	450.0g	450.0g
ホリカルボジイミド	—	50.0g	3000.0g	50.0g	3000.0g
3-アミノプロピルトリエトキシラン	50.0g	—	—	1200g	50.0g

【0084】

【表8】

表8 シリコーン硬化ゴムの物理特性及び浸漬試験変化

	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
初期物理特性					
硬さ(デューロA)	未硬化	未硬化	未硬化	8	15
引張強さ(MPa)				0.5	0.8
伸び(%)				180	50
エンジンオイル浸漬試験変化					
硬さ変化(ポイント)	未硬化	未硬化	未硬化	-6	-12
引張強さ変化率(%)				-98	-88
伸び変化率(%)				-89	-90
ロングライフ-ラント浸漬試験変化					
硬さ変化(ホイント)	未硬化	未硬化	未硬化	-5	-13
引張強さ変化率(%)				-80	-75
伸び変化率(%)				-83	-90

【0085】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明のカルボジイミド化合物を配合したシリコーン樹脂組成物は、特に自動車用途に要求される特性である高い伸び率、耐熱性、耐オイル性、耐薬品性に優れ、老化防止性に優れたシリコーン硬化ゴムを与えるようなシリコーン樹脂組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、特に自動車用途に要求される特性である高い伸び率、耐熱性、耐オイル性、耐薬品性に優れたシリコーン硬化ゴムを与えるようなシリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 上記の物性を満足するシリコーン硬化ゴムは、成分（a）：OH基含有ポリシロキサン100重量部に対して、成分（b）：カルボジイミド化合物0.1～200重量部、および成分（c）：有機ケイ素架橋剤を混合したシリコーン樹脂組成物を水分硬化させるか、または成分（a）：OH基含有ポリシロキサン100重量部に対して、成分（b）：カルボジイミド化合物0.1～200重量部、および成分（d）：アミノ基含有シラン化合物を混合したシリコーン樹脂組成物を加熱硬化させることで得られる。

【選択図】 なし

特願2002-377219

## 出願人履歴情報

識別番号 [500538520]

1. 変更年月日 2002年 9月 6日

[変更理由] 名称変更

住 所 アメリカ合衆国 06067 コネチカット州 ロッキー ヒル トトラウト ブルック クロッシング 1001  
氏 名 ヘンケル ロックタイト コーポレイション

2. 変更年月日 2004年 4月 30日

[変更理由] 名称変更

住 所 アメリカ合衆国 06067 コネチカット州 ロッキー ヒル トトラウト ブルック クロッシング 1001  
氏 名 ヘンケル コーポレイション

特種2002-377219

## 出願人登録情報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日

〔変更理由〕 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

氏 名 日清紡績株式会社